

#3  
BT  
879-02

**PATENT APPLICATION**  
**Attorney Docket Q68554**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q68554

Tsutomu SHOKI, et al.

Appln. No.: 10/073,874

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 6741

Examiner: Not yet Assigned

Filed: February 14, 2002

For: REFLECTION TYPE MASK BLANK FOR EUV EXPOSURE AND REFLECTION  
TYPE MASK FOR EUV EXPOSURE AS WELL AS METHOD OF PRODUCING THE  
MASK

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority document.

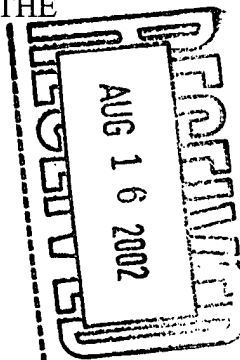
Respectfully submitted,

Alan J. Kasper  
Registration No. 25,426

SUGHRUE MION, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: JAPAN 2001-037034

Date: August 13, 2002



**RECEIVED**  
AUG 15 2002  
TC 1700



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-037034

[ ST.10/C ]:

[ JP 2001-037034 ]

出 願 人

Applicant(s):

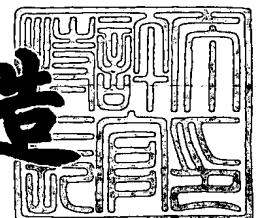
ホーヤ株式会社

RECEIVED  
AUG 15 2002  
TC 1700

2002年 2月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3009406

【書類名】 特許願

【整理番号】 HOY0677

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/02  
G05D 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

【氏名】 笑喜 勉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

【氏名】 細谷 守男

【特許出願人】

【識別番号】 000113263

【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091362

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100090136

【弁理士】

【氏名又は名称】 油井 透

【選任した代理人】

【識別番号】 100105256

【弁理士】

【氏名又は名称】 清野 仁

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013675

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 E U V 露光用反射型マスクブランクおよびE U V 露光用反射型マスク並びにE U V 露光用反射型マスクの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にE U V 光を反射する多層膜を有し、前記多層膜上に中間層を有し、前記中間層上にE U V 光を吸収する吸収体層を有するE U V 露光用反射型マスクブランクであって、

前記中間層としてC r と、N、O、C、のいずれかより選ばれる少なくとも1つ以上の元素と、を含む材料を用いたことを特徴とするE U V 露光用反射型マスクブランク。

【請求項2】 前記吸収体層がT a を含む材料であることを特徴とする請求項1に記載のE U V 露光用反射型マスクブランク。

【請求項3】 基板上にE U V 光を反射する多層膜を有し、前記多層膜上に中間層を有し、前記中間層上にパターンが形成されたE U V 光を吸収する吸収体層を有するE U V 露光用反射型マスクであって、

前記中間層としてC r と、N、O、C、のいずれかより選ばれる少なくとも1つ以上の元素と、を含む材料を用いたことを特徴とするE U V 露光用反射型マスク。

【請求項4】 前記吸収体層がT a を含む材料であることを特徴とする請求項3に記載のE U V 露光用反射型マスク。

【請求項5】 請求項1または2に記載のE U V 露光用反射型マスクブランクを用いて、E U V 露光用反射型マスクを製造することを特徴とするE U V 露光用反射型マスクの製造方法。

【請求項6】 請求項3または4に記載のE U V 露光用反射型マスクを用いて、半導体基板上にパターンを転写することを特徴とする半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造等に使用されるE U V 光の光露光に用いる、E U V 露光

用反射型マスクブランク、EUV露光用反射型マスクおよびその製造方法、並びに半導体の製造方法に関する。

尚、本発明に記載するEUV (Extreme Ultra Violet) 光とは、軟X線領域または真空紫外領域の波長帯の光を指し、具体的には波長が0.2~100nm程度の光のことである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、半導体産業において、Si基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する上で必要な微細パターンの転写技術として、可視光や紫外光を用いたフォトリソグラフィ法が用いられてきた。しかし、半導体デバイスの微細化が加速している一方で、従来の光露光の短波長化は露光限界に近づいてきた。

そして光露光の場合、パターンの解像限界は露光波長の $1/2$ と言われ、 $F_2$ レーザー(157nm)を用いても70nm程度が限界と予想される。そこで70nm以降の露光技術として、 $F_2$ レーザーよりさらに短波長のEUV光(13nm)を用いた露光技術であるEUVリソグラフィ(以下、「EUVL」と記載する。)が有望視されている。

#### 【0003】

EUVLの像形成原理は、フォトリソグラフィと同じであるが、EUV光に対する、あらゆる物質の吸収は大きく、また屈折率が1に近いので、光露光のような屈折光学系は使用できず、すべて反射光学系を用いる。

また、その際用いられるマスクとしては、メンブレンを用いた透過型マスクが提案されてきているが、EUV光に対するメンブレンの吸収が大きいため露光時間が長くなり、スループットが確保できないという問題がある。その為、現状では露光用反射型マスクが一般的に使用されている。

このようなEUV露光用反射型マスクを得るための従来の技術1~3を、図2を参照しながら簡単に説明し、次にこの製造工程で用いられるエッチングストッパーの必要性と、その問題点について説明する。

#### 【0004】

図2は従来の技術に係るEUV露光用反射型マスクの製造の概略を示すフロー

図である。

#### 従来の技術 1

EUV露光用反射型マスクを得るための従来の製造工程例は、(1)基板の準備工程、(2)基板上への多層膜の成膜工程、(3)中間層の成膜工程、(4)吸収体層の成膜工程、(5)EBレジスト塗布工程、(6)EB描画工程、(7)ドライエッチング工程、(8)中間層の除去工程、を有する。以下これら各工程について説明する。

#### 【0005】

##### (1) 基板の準備工程

基板11としては、低熱膨張係数を有し、平滑性、平坦度、およびEUVマスクの洗浄等に用いる洗浄液への耐性に優れたものが好ましく、低熱膨張係数を有するガラス、等が用いられる。

#### 【0006】

##### (2) 基板上への多層膜の成膜工程

多層膜12としては、MoとSiを含む多層膜が多用されている。

例えば、Moが28Å、Siが42Åを1周期として、30周期以上積層することで、13.4nmでピーク波長をもつEUV光を反射する多層膜が実現できる。MoとSiを含む多層膜の場合、最上層にSi膜が成膜される。

#### 【0007】

##### (3) 中間層の成膜工程

EUV光を反射する多層膜12上に、中間層であるエッチングストッパー23としてSiO<sub>2</sub>膜を成膜する。

成膜には、例えばSiO<sub>2</sub>ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタ法を用いる。

#### 【0008】

##### (4) 吸収体層の成膜工程

EUV光を吸収する吸収体層14をスパッタリング法により成膜する。

成膜材料としては、Ta、Crが用いられ、成膜には、例えばDCマグネトロ

ンスパッタ法が用いられる。

この工程により、EUVマスクブランクが得られる。

【0009】

(5) EBレジスト塗布工程

得られたEUVマスクブランクの吸収体層14にパターンを形成することによりEUVマスクを製造することができる。

工程(4)で得られたEUVマスクブランクにEBレジストを塗布し200℃でベーキングを行う。

【0010】

(6) EB描画工程

EBレジストを塗布したEUVマスクブランクにEB描画機を用いてレジストパターン作成を実施する。

【0011】

(7) ドライエッチング工程

前記レジストパターンをマスクとして、EUV吸収体層14を塩素を用いてドライエッチングし吸収層をパターン形成する。

【0012】

(8) 中間層の除去工程

EUV光反射面上に残留している中間層、すなわちSiO<sub>2</sub>膜からなるエッチングストッパー23を、希HF水溶液により除去すると、EUV露光用反射型マスクが完成する。

【0013】

(エッチングストッパーの必要性和その問題点)

前記EUV光を反射する多層膜12は、製造完了後に高い反射率を有している必要がある。したがって製造工程、特にパターンニングの工程において、EUV光を反射する多層膜12へ膜厚減少や表面粗化、等のダメージを与えることなくパターンニングを実施する必要がある。

一方、EUV光を吸収する吸収体層14へのパターンニングは、ドライエッチングで加工すると高い寸法精度が得られるものの、EUV光を吸収する吸収体層



14の下層をダメージなくエッチングすることは不可能であるため、多層膜12とEUV吸収体層14との間に中間層としてエッチングストッパー23の成膜が必要となる。

このエッチングストッパー23としては、膜厚が数100Å以上のSiO<sub>2</sub>膜を用いることが一般的で、Cl<sub>2</sub>ガスを用いたドライエッチングにおいては、ストッパーとして充分機能する。しかし、パターンのない部分に残留するSiO<sub>2</sub>膜は、パターンニングの工程終了時において、完全に除去されていないとEUV光を反射する多層膜12の反射率を大幅に低下させてしまう。

#### 【0014】

ところが、SiO<sub>2</sub>膜の除去にドライエッチングを用いると、EUV光を反射する多層膜12の最上層のSi膜をもエッチングしてしまうため、やはり反射率の低下を招く。したがって、SiO<sub>2</sub>膜はHF溶液、等のウェットエッチングで除去する必要がある。HF溶液、等を用いたウェットエッチングは、下層のSi膜にダメージを与えないので効果的であるが、反面、等方エッチング性を有するためパターン横方向への侵食があり、パターンの剥離が起こる可能性がある。

この他にも、膜厚が数100Å以上のSiO<sub>2</sub>膜は表面粗さが大きく、且つ高い圧縮応力を有している上、スパッタ法によるSiO<sub>2</sub>膜成膜中には異常放電が起こりやすくEUVマスクに求められる低欠陥化が困難であるといった問題点を有している。

#### 【0015】

##### 従来の技術2

特開平8-213303に、吸収体層とのエッチング比が5以上であるCrまたはTiを主成分とする中間層を、多層膜上に設ける反射型X線マスクが開示されている。前記中間層は、吸収体層へエッチングによりパターンを形成する際、エッチングストッパー層及び多層反射膜の保護層としての機能を有し、吸収体パターン形成後は反射領域にある前記中間層は除去されることが記載されている。

#### 【0016】

##### 従来の技術3

特開平7-333829には吸収体層と多層膜の間にCr、Al、Ni、等の

X線もしくは極紫外線といった露光光の吸収が小さく、吸収体層よりエッチング速度の遅い材料で中間層を成膜することにより、前記吸収体層へのエッチングによるパターン形成後も前記中間膜を除去することなく、前記多層膜の反射率低下を防ぐ技術が記載されている。

## 【 0 0 1 7 】

しかしながら、前記従来技術 1 ～ 3 に記載された中間膜の  $\text{SiO}_2$ 、Cr、Al、Ni、等はいずれも表面が平滑性に欠け荒れている。

このため、表面が荒れた中間層上に成膜された吸収体層も、中間層と同等以上に吸収体層表面が荒れてしまい、この結果として吸収体パターンのエッジ荒れが生じ、EUV露光用反射型マスクの転写精度へ悪影響を及ぼすという問題が判明した。

さらに本願発明者らは、前記従来技術 1 ～ 3 の中でも、特に従来技術 3 に記載されているような、中間層をエッチングによるパターン形成後も残す構造の EUV露光用反射型マスクにおいては、前記中間層の表面の荒れが、EUV露光用反射型マスクの転写精度へ大きな影響を与えることを見出した。

## 【 0 0 1 8 】

すなわち、まず第 1 に反射領域に残留する中間層として Cr、Al、Ni、等のような表面粗さが大きい材料を用いると中間層表面での露光光の散乱が起こり、結局反射率が低下してしまうのである。

第 2 に中間層の材料が Cr、Al、Ni、等の様に EUV露光用反射型マスクの洗浄工程、等で用いられる薬品に対し耐性がないと、中間層が劣化またはパターンの剥離が生じてしまい、露光光の反射が不均一になってしまうのである。

第 3 に中間層の材料の膜応力が大きいと、EUV露光用反射型マスクの反射面に反り等、が生じパターン転写精度が悪化してしまうのである。

従来、これらの問題点には全く考慮がされておらず、これらを解決する材料も見出されていなかった。

## 【 0 0 1 9 】

本発明は、上述した背景の下になされたものであり、高精度なパターン形成を可能とする EUV露光用反射型マスクブランク、および高反射率を有する EUV

露光用反射型マスク並びにその製造方法、そして高反射率を有するEUV露光用反射型マスクを用いて、半導体基板上にパターンを転写することを特徴とする半導体の製造方法の提供を目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するための第1の発明は、基板上にEUV光を反射する多層膜を有し、前記多層膜上に中間層を有し、前記中間層上にEUV光を吸収する吸収体層を有するEUV露光用反射型マスクブランクであって、

前記中間層としてCrと、N、O、C、のいずれかより選ばれる少なくとも1つ以上の元素と、を含む材料を用いたことを特徴とするEUV露光用反射型マスクブランクである。

【0021】

第2の発明は、前記吸収体層がTaを含む材料であることを特徴とする第1の発明に記載のEUV露光用反射型マスクブランクである。

【0022】

第3の発明は、基板上にEUV光を反射する多層膜を有し、前記多層膜上に中間層を有し、前記中間層上にパターンに形成されたEUV光を吸収する吸収体層を有するEUV露光用反射型マスクであって、

前記中間層としてCrと、N、O、C、のいずれかより選ばれる少なくとも1つ以上の元素と、を含む材料を用いたことを特徴とするEUV露光用反射型マスクである。

【0023】

第4の発明は、前記吸収体層がTaを含む材料であることを特徴とする第3の発明に記載のEUV露光用反射型マスクである。

【0024】

第5の発明は、第1または第2の発明に記載のEUV露光用反射型マスクブランクを用いて、EUV露光用反射型マスクを製造することを特徴とするEUV露光用反射型マスクを製造方法である。

【0025】

第 6 の発明は、第 3 または第 4 の発明に記載の E U V 露光用反射型マスクを用いて、半導体基板上にパターンを転写することを特徴とする半導体の製造方法である。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

図 1 は本発明の実施の形態にかかる E U V 露光用反射型マスク（以下、E U V 露光用反射型マスクは「E U V マスク」、E U V 露光用反射型マスクブランクは「E U V マスクブランク」と記載する。）の製造の概略を示すフロー図であり、図 3 は製造された E U V マスクを用いて、例えば S i ウエハ上にパターンを露光転写を行っている概念図である。

【 0 0 2 7 】

（実施の形態）

以下、図 1 を参照しながら本発明の一実施の形態にかかる E U V マスクの製造、および前記 E U V マスクによる半導体基板上へのパターン転写について説明する。

尚、図 1、2 において対応する部分には、同一の番号を付して示した。

E U V マスクの製造、および前記 E U V マスクによる半導体基板上へのパターン転写は（1）基板の準備工程、（2）基板上への多層膜の成膜工程、（3）中間層の成膜工程、（4）吸収体層の成膜工程、（5）E B レジスト塗布工程、（6）E B 描画工程、（7）ドライエッチング工程、（8）中間層の除去工程、（9）E U V マスクによる半導体基板上へのパターン転写、の各工程を有する。

【 0 0 2 8 】

（1）基板の準備工程。

基板 1 1 としては、低熱膨張係数を有し、平滑性、平坦度、および E U V マスクの洗浄等に用いる洗浄液への耐性に優れたものが好ましく、低熱膨張係数を有するガラス、例えば S i O<sub>2</sub>-T i O<sub>2</sub> 系ガラス等を用いるが、これに限定されず、β 石英固溶体を析出した結晶化ガラスや石英ガラスやシリコンや金属などの基板を用いることも出来る。

金属基板の例としては、インバー合金（F e - N i 系合金）等を用いることが

できる。

基板11は0.2nmRms以下の平滑な表面と100nm以下の平坦度を有していることが高反射率および転写精度を得るために好ましい。

#### 【0029】

##### (2) 基板上への多層膜の成膜工程。

多層膜12としては、MoとSiを含む多層膜が多用されているが、特定の波長域で高い反射率が得られる材料として、Ru/Si周期多層膜、Mo/Be周期多層膜、Mo化合物/Si化合物周期多層膜、Si/Nb周期多層膜、Si/Mo/Ru周期多層膜、Si/Mo/Ru/Mo周期多層膜およびSi/Ru/Mo/Ru周期多層膜、等でも良い。ただし、材料によって最適な膜厚は異なる。

MoとSiを含む多層膜12の場合、DCマグネトロンスパッタ法により、まずSiターゲットを用いて、Arガス雰囲気下でSi膜を成膜し、その後、Moターゲットを用いて、Arガス雰囲気下でMo膜を成膜し、これを1周期として、30～60周期、好ましくは40周期積層した後、最後にSi膜を成膜する。

#### 【0030】

##### (3) 中間層の成膜工程。

上述した本発明の目的を達成するために本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、多層膜12とEUV吸収体層14との間の中間層として、エッチングストッパー層13を形成する材料が満たすべき条件に想達した。

すなわち第1に、EUV領域の波長(13nm)の光に対して、吸収係数が0.05以下の材料で、かつTaを主成分とするEUV吸収体層14に対して10以上の高いエッチング選択比をもつ材料であること。

第2に、成膜時の表面粗さが十分に小さいこと。

第3に、EUVマスク製造工程において洗浄液として用いられる熱濃硫酸/過酸化水素水、やアンモニア/過酸化水素水等の薬品に対し耐性があること。

第4に、成膜後のエッチングストッパー膜の膜応力が小さいこと。

エッチングストッパー13層を形成する材料は、以上のような条件を満たしている必要がある。

【0031】

上記の条件を満足する材料として本発明者らは、Crと、N、O、C、のいずれかより選ばれる少なくとも1つ以上の元素と、を含む材料を見出した。

すなわち、Crと、N、O、C、のいずれかより選ばれる少なくとも1つ以上の元素と、を含む材料を中間層の成膜材料とすることで、高精度のパターン形成を可能とするEUVマスクが製造可能であることを見出し、本発明を完成したものである。

例えば、Nを選択して $\text{Cr}_{1-X}\text{N}_X$ とした場合は、特に耐酸性が向上し、EUVマスク製造工程における洗浄液に対し耐久性の向上が図れる。

またOを選択して $\text{Cr}_{1-X}\text{O}_X$ とした場合は、特に成膜時における低応力制御性が向上する。

さらにCを選択して $\text{Cr}_{1-X}\text{C}_X$ とした場合は、特にドライエッチング耐性が向上する。

【0032】

以下、好ましい中間層の具体例を記載する。

( $\text{Cr}_{1-X}\text{N}_X$ の場合)

成膜方法は、例えばDCマグネトロンスパッタ法により、Crターゲットを用い、Arに窒素を10～60%添加した混合ガス雰囲気中で成膜する。

膜厚は40～100Åとするのが好ましいが、後で中間層を除去する工程を採るならば、膜厚を40～400Åとするのが好ましい。

一方、好ましいXの範囲は、 $0.1 \leq X \leq 0.5$ である。

【0033】

( $\text{Cr}_{1-X}\text{O}_X$ の場合)

成膜方法は、例えばDCマグネトロンスパッタ法により、Crターゲットを用い、Arに酸素を添加した混合ガス雰囲気中で成膜する。

膜厚は40～120Åとするのが好ましいが、後で中間層を除去する工程を採るならば、膜厚を40～300Åとするのが好ましい。

一方、好ましいXの範囲は、 $0.05 \leq X \leq 0.6$ である。

【0034】

( $\text{Cr}_{1-X}\text{C}_X$ の場合)

成膜方法は、例えばDCマグネトロンスパッタ法により、Crターゲットを用い、Arにメタンガスを添加した混合ガス雰囲気中で成膜する。

膜厚は40～100Åとするのが好ましいが、後で中間層を除去する工程を採るならば、膜厚を40～300Åとするのが好ましい。

一方、好ましいXの範囲は、 $0.05 \leq X \leq 0.4$ である。

【0035】

( $\text{Cr}_{1-X-Y}\text{N}_X\text{C}_Y$ の場合)

成膜方法は、例えばDCマグネトロンスパッタ法により、Crターゲットを用い、Arに窒素およびメタンガスを添加した混合ガス雰囲気中で成膜する。

膜厚は40～100Åとするのが好ましいが、後で中間層を除去する工程を採るならば、膜厚を40～300Åとするのが好ましい。

一方、好ましいXの範囲は、 $0.05 \leq X \leq 0.45$ 、好ましいYの範囲は、 $0.01 \leq Y \leq 0.3$ 、である。

【0036】

( $\text{Cr}_{1-X-Y-Z}\text{N}_X\text{O}_Y\text{C}_Z$ の場合)

成膜方法は、例えばDCマグネトロンスパッタ法により、Crターゲットを用い、Arに窒素、酸素およびメタンガスを添加した混合ガス雰囲気中で成膜する。

膜厚は40～120Åとするのが好ましいが、後で中間層を除去する工程を採るならば、膜厚を40～300Åとするのが好ましい。

一方、好ましいXの範囲は、 $0.05 \leq X \leq 0.40$ 、好ましいYの範囲は、 $0.02 \leq Y \leq 0.3$ 、好ましいZの範囲は、 $0.01 \leq Z \leq 0.2$ 、である。

【0037】

以降に記載する実施の形態においては、中間層として $\text{Cr}_{1-X}\text{N}_X$ を用いた場合を例として説明する。

この構成を採った場合、得られた中間層の、露光光波長13.4nmにおける吸収係数を0.038～0.032とすることができた。

【0038】

(4) 吸収体層の成膜工程。

EUV吸収体層14の材料としては、以下のものが好ましい。

- 1) Taを主成分とする材料。
- 2) Taを主成分とし少なくともBを含む材料。
- 3) Taを主成分とするアモルファス構造の材料。
- 4) Taを主成分とし少なくともBを含んだアモルファス構造の材料。(例えば、Ta<sub>4</sub>Bで表されるBを25%程度含んだアモルファス構造の材料)
- 5) TaとBとNとを含む材料(例えば、Taを主成分としBを15%、Nを10%程度含んだアモルファス構造の材料)

しかし、上記の材料に限定されず、TaSi、TaSiN、TaGe、TaGeN、WN、Cr、TiN、等も使用可能である。

【0039】

EUV吸収体層14の材料としてTaB化合物薄膜を用いる例では、DCマグネトロンスパッタ法により、まずTa<sub>4</sub>Bターゲットを用いて、Arガス雰囲気下でTa<sub>4</sub>B膜を成膜することが好ましい。

この工程により、EUVマスクブランクが得られる。

【0040】

(5) EBレジスト塗布工程。

得られたEUVマスクブランクの吸収体層14にパターンを形成することによりEUVマスクを製造することができる。

工程(5)で得られたEUVマスクブランクにEBレジストを塗布し200℃でベーキングを行う。

【0041】

(6) EB描画工程。

EBレジストを塗布したEUVマスクブランクに30keVのEB描画機を用いてレジストパターン作成を実施した。

【0042】

(7) ドライエッチング工程。

ICP-RIE装置を用い、このレジストパターンをマスクとして、EUV吸



収体層 14 を塩素を用いて基板温度 20℃にてドライエッチングし収体層 14 をパターン形成した。その際、下地の  $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$  膜も若干エッチングされ 30～60 Å の膜厚となった。さらに収体層 14 パターン上に残ったレジストを 100℃の熱濃硫酸で除去した。

## 【0043】

## (8) 中間層の除去工程

EUV 光反射面上に残留しているエッチングストッパー 13 を、 $(\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O})$  によるウェットエッチングにより除去すると、EUV 露光用反射型マスクが完成する。

但し、「(3) 中間層の成膜工程」にて記載したように、Cr と、N、O、C、のいずれかより選ばれる少なくとも 1 つ以上の元素と、を含むエッチングストッパー 13 は、EUV 領域の波長 (13 nm) の光に対して、吸収係数が 0.05 以下である、成膜時の表面粗さが十分に小さい、成膜後のエッチングストッパー膜の膜応力が小さい、という特性を有しているので、このまま EUV 光反射面上に残留しても十分に良好な EUV 露光用反射型マスクを完成することが出来る。

この場合、「(8) 中間層の除去工程」を省略できるので、工数の観点からも好ましい実施の形態である。

## 【0044】

## (9) EUV マスクによる半導体基板上へのパターン転写。

ここで図 3 を参照しながら、EUV マスクによる半導体基板上へのパターン転写について説明する。

EUV マスクによる半導体基板上へのパターン転写装置は、レーザープラズマ X 線源 31、EUV マスク 32、縮小光学系 33 等から構成される。

レーザープラズマ X 線源 31 からえられた EUV 光 (軟 X 線) を EUV マスク 32 に入射し、ここで反射された光を縮小光学系 33 を通して例えば Si ウエハ 34 上に転写する。

## 【0045】

縮小光学系 33 としては X 線反射ミラーを用いることができる、縮小光学系に

よりEUVマスク32で反射されたパターンは通常1/4程度に縮小される。

例えばSiウエハ34へのパターンの転写は、Siウエハ34上に形成させたレジスト層にパターンを露光しこれを現像することによって行うことができる。

露光波長として13~14nmの波長帯を使用する場合には、通常光路が真空中になるように転写が行われる。13~14nmの波長帯域における多層膜の材料として、この波長帯域にピーク波長を有するMo/Si多層膜を用いることができる。

このようにして本実施の形態で得られたEUVマスクを用いて、例えばSiウエハ上にパターンを形成することにより、例えば集積度の高いLSI、等の半導体装置を製造することができる。

#### 【0046】

##### (実施例1)

図1を参照しながら本発明にかかる、EUVマスクブランク及びEUVマスク製造の実施例1を説明する。

尚、図1において実施例1の製造工程を実線で記載した。

ガラス基板11として、外形6インチ角、厚さが6.3mmの低膨張のSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系のガラス基板を用いた。また、ガラス基板11は、機械研磨により、0.12nmRmsの平滑な表面と100nm以下の平坦度を有している。

#### 【0047】

多層膜12として、MoとSiを積層した。DCマグネトロンスパッタ法により、まずSiターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでSi膜を4.2nm成膜し、その後、Moターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでMo膜を2.8nm成膜し、これを1周期として、40周期積層した後、最後にSi膜を4nm成膜する。

ここで多層膜上の表面粗さは0.12nmRmsであった。

#### 【0048】

次に、多層膜12上にCrターゲットを用いて、スパッタガスとして、Arに窒素を20%添加したガスを用いて、Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>膜より構成されるエッチングストッパー13をDCマグネトロンスパッタ法によって、6nmの厚さに成膜し中

間層とした。

成膜された  $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$  膜において、 $x$  は 0.25 であり、13.4 nm の波長での吸収係数は 0.035 であり、膜応力は 100 nm 膜厚換算で +40 MPa であった。

#### 【0049】

次に、 $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$  膜より構成されるエッチングストッパー 13 の上に、EUV 吸収体層 14 として、Ta 及び B を含む膜を DC マグネトロンスパッタ法によって、0.1  $\mu\text{m}$  の厚さで成膜し EUV マスクブランクを得た。この際、スパッタ条件を制御することで前記 EUV 吸収体層 14 の有する応力は、+50 MPa とした。

#### 【0050】

次に、この EUV マスクブランクを用いて、デザインルールが 0.07  $\mu\text{m}$  の 16 Gbit-DRAM 用のパターンを有する EUV マスクを、次に記載する方法により作製した。

まず、前記 EUV マスクブランク上に EB レジストをコートし、EB 描画と現像によりレジストパターンを形成した。

このレジストパターンをマスクとして、EUV 吸収体層 14 を塩素を用いてドライエッチングし、EUV マスクブランク上に吸収パターンを形成し EUV マスクを得た。その際、下地の  $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$  膜より構成された中間層であるエッチングストッパー 13 は、オーバーエッチングにより塩素プラズマに曝されて膜厚が減少し 4 nm となった。

ここでエッチングストッパー 13 を除去することなく、波長 13.4 nm、入射角  $2^\circ$  の EUV 光により反射率を測定したところ、130 mm エリア内で 55%  $\pm$  0.5% と良好な反射特性を得た。

#### 【0051】

上記で得られた EUV マスクの、吸収体層 14 のパターンのエッジラフネスは十分に小さく、図 3 に示す半導体基板上への EUV 光によるパターン転写装置を用いて露光転写をおこなった結果、十分な露光特性を有していることを確認した。EUV マスクの精度は 70 nm デザインルールの要求精度である 16 nm 以下

であることを確認した。

【0052】

(実施例2)

図1を参照しながら本発明にかかる、EUVマスクブランク及びEUVマスク製造の実施例2を説明する。

尚、図1において実施例2の製造工程を一点鎖線で記載した。

ガラス基板11として、外形6インチ角、厚さが6.3mmの低膨張の $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系のガラス基板を用いた。また、ガラス基板11は、機械研磨により、0.12nmRmsの平滑な表面と100nm以下の平坦度を有している。

【0053】

多層膜12として、MoとSiを積層した。DCマグネトロンスパッタ法により、まずSiターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでSi膜を4.2nm成膜し、その後、Moターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでMo膜を2.8nm成膜し、これを1周期として、40周期積層した後、最後にSi膜を4nm成膜する。

ここで多層膜上の表面粗さは0.12nmRmsであった。

【0054】

次に、多層膜12上にCrターゲットを用いて、スパッタガスとして、Arに窒素を30%添加したガスを用いて、 $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$ 膜より構成された中間層であるエッチングストッパー13をDCマグネトロンスパッタ法によって、15nmの厚さに成膜した。

成膜された $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$ 膜において、xは0.4であり、13.4nmの波長での吸収係数は0.033であり、膜応力は100nm膜厚換算で+30MPaであった。

またこのとき $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$ 膜上の表面粗さは0.14nmRmsであった。

【0055】

次に、 $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$ 膜より構成されるエッチングストッパー13の上に、EUV吸収体層14として、Ta及びBを含む膜14をDCマグネトロンスパッタ法によって、100nmの厚さで成膜しEUVマスクブランクを得た。

このとき、 $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$ 膜の応力は、100nm膜厚換算で+30MPaとした。

またこのときTaB膜上の表面粗さは0.18nmRmsであった。

#### 【0056】

次に、このEUVマスクブランクを用いて、デザインルールが70nmの16Gbit-DRAM用のパターンを有するEUVマスクを、次に記載する方法により作製した。

まず、前記EUVマスクブランク上にEBレジストをコートし、EB描画によりレジストパターンを形成した。

このレジストパターンをマスクとして、EUV吸収体層14を塩素を用いてドライエッチングし、EUVマスクブランク上に吸収パターンを形成し、さらに $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$ 膜はウェットエッチングにより除去してEUVマスクを得た。得られたEUVマスクに対し、波長13.4nm、入射角2°のEUV光により反射率を測定したところ、65%と良好な反射特性を有していた。

このEUVマスクの吸収体層14のパターンのエッジラフネスは十分に小さく、図3に示す半導体基板上へのEUV光によるパターン転写装置を用いて露光転写をおこなった結果、十分な露光均一性を有していることを確認した。

またEUVマスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることも確認できた。

#### 【0057】

##### (実施例3)

エッチングストッパー13として $\text{Cr}_{1-x}\text{C}_x$ 膜( $x=0.2$ )を用いた他は、実施例1と同様にしてEUVマスクブランク及びEUVマスクを製造し実施例3とした。

但し、中間層の成膜はDCマグネトロンスパッタ法により、雰囲気はAr90%+メタンガス10%とし、膜厚は50nmとした。

その結果、成膜された中間層の波長13.4nmの光に対する吸収係数は0.034であった

また、中間層の有する応力は100nm膜厚換算で+20MPaであった。

エッチング後のエッチングストッパー 1 3 は、吸収体パターン形成時のオーバーエッチングで膜厚が減少し、4 0 n m となった。

ここでエッチングストッパー 1 3 を除去することなく、波長 1 3 . 4 n m、入射角 2° の E U V 光の反射率を測定したところ 1 3 0 m m エリア内で  $57 \pm 0.5\%$  と良好な反射特性を得ることが出来た。

#### 【 0 0 5 8 】

(比較例)

図 1 を参照しながら本発明にかかる、E U V マスクブランク及び E U V マスク製造の比較例を説明する。

尚、図 1 において比較例の製造工程を点線で記載した。

ガラス基板 1 1 として、外形 6 インチ角、厚さが 6 . 3 m m の低膨張の  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  系のガラス基板を用いた。また、ガラス基板 1 1 は、機械研磨により、0 . 1 2 n m R m s の平滑な表面と 1 0 0 n m 以下の平坦度を有している。

#### 【 0 0 5 9 】

多層膜 1 2 として、M o と S i を積層した。D C マグネトロンスパッタ法により、まず S i ターゲットを用いて、A r ガス圧 0 . 1 P a で S i 膜を 4 . 2 n m 成膜し、その後、M o ターゲットを用いて、A r ガス圧 0 . 1 P a で M o 膜を 2 . 8 n m 成膜し、これを 1 周期として、4 0 周期積層した後、最後に S i 膜を 4 n m 成膜する。

ここで多層膜上の表面粗さは 0 . 1 2 n m R m s であった。

#### 【 0 0 6 0 】

次に、多層膜 1 2 上に C r ターゲットを用いて、スパッタガスとして、A r ガスを用いて、エッチングストッパー 1 3 として C r 膜を D C マグネトロンスパッタ法によって、1 5 n m の厚さに成膜した。

このとき、C r 膜の 1 3 . 4 n m の波長での吸収係数は 0 . 0 3 9 であり、膜応力は 1 0 0 n m 膜厚換算で + 5 0 0 M P a と高い引っ張り応力を示した。

またこのとき C r 膜上の表面粗さは 0 . 2 9 n m R m s であった。

#### 【 0 0 6 1 】

次に、エッチングストッパー 1 3 の上に、E U V 吸収体層 1 4 として、T a 及

びBを含む膜14をDCマグネトロンスパッタ法によって、100nmの厚さで成膜しEUVマスクブランクを得た。

このとき、EUV吸収体層14の応力は、100nm膜厚換算で+40MPaとした。

またこのとき、EUV吸収体層14上の表面粗さは0.45nmRmsであった。

#### 【0062】

次に、このEUVマスクブランクを用いて、デザインルールが70nmの16Gbit-DRAM用のパターンを有するEUVマスクを、次に記載する方法により作製した。

まず、前記EUVマスクブランク上にEBレジストをコートし、EB描画によりレジストパターンを形成した。

このレジストパターンをマスクとして、EUV吸収体層14を塩素を用いてドライエッチングし、EUVマスクブランク上に吸収パターンを形成し、さらにCr膜はウェットエッチングにより除去してEUVマスクを得た。得られたEUVマスクに対し、波長13.4nm、入射角2°のEUV光により反射率を測定したところ、Cr膜の除去効果により65%の反射特性を有していた。

一方、このEUVマスクの位置精度は、前記Cr膜の高い応力に起因して25nmと大きな歪みを生じた。

さらに加えてCr膜の表面粗さに起因したEUV吸収体層14の粗い表面によりエッジラフネスが大きくなった。このため、図3に示す半導体基板上へのEUV光によるパターン転写装置を用いて露光転写をおこなった結果、比較例で製造されたEUVマスクでは十分な露光特性は得られないことが判明した。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

EUVマスク等の製造工程において、高精度なパターン形成を可能とするEUVマスク等を製造するため、中間層としてCrと、N、O、C、のいずれかより選ばれる少なくとも1つ以上の元素と、を含む材料を用いることで、高精度および高反射率を有するEUVマスク等が製造可能となり、このEUVマスクを用い

て半導体基板上にパターンを転写することを特徴とする、半導体の製造方法の提供を実現できた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態に係る E U V マスクの製造フロー図である。

【図 2】

従来技術 1 に係る E U V マスクの製造フロー図である。

【図 3】

本発明の実施の形態に係る半導体基板上への E U V 光によるパターン転写装置の概念図である。

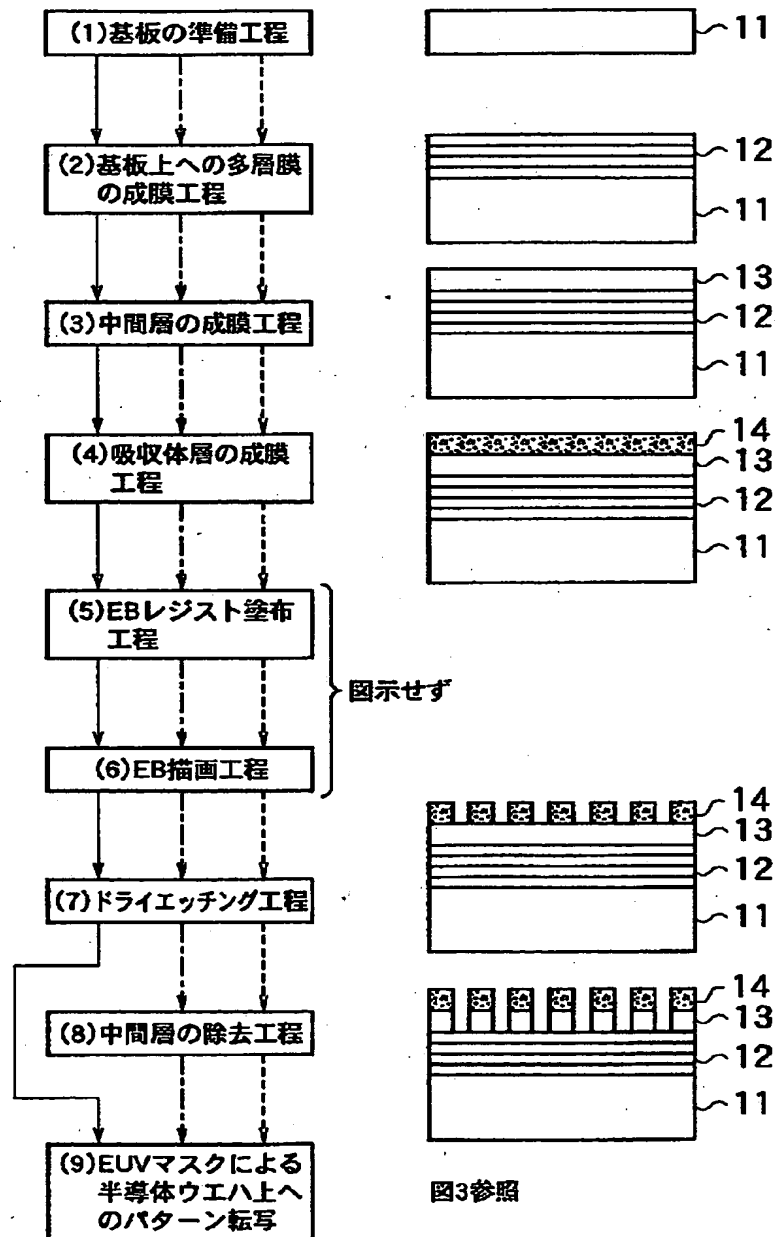
【符号の説明】

- 1 1. ガラス基板
- 1 2. 多層膜
- 1 3. エッチングストッパー
- 1 4. 吸収体層
- 2 3. エッチングストッパー
- 3 1. レーザープラズマ X 線源
- 3 2. E U V マスク
- 3 3. 縮小光学系
- 3 4. 半導体ウエハ

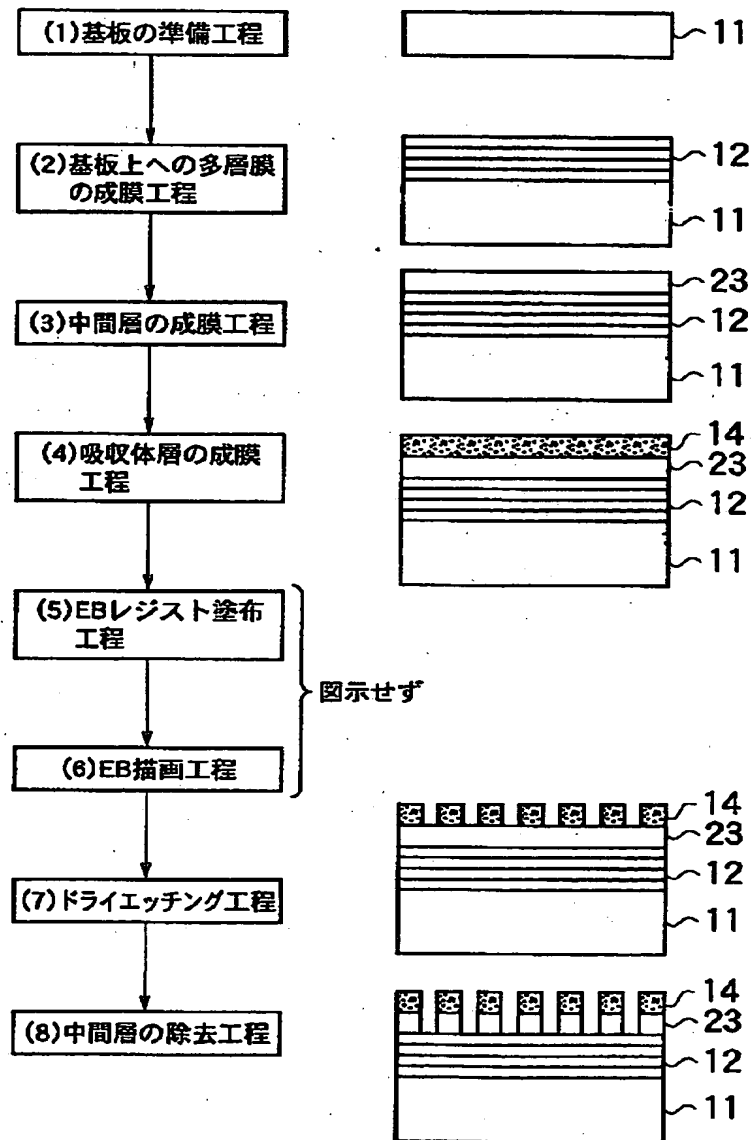


【書類名】 図面

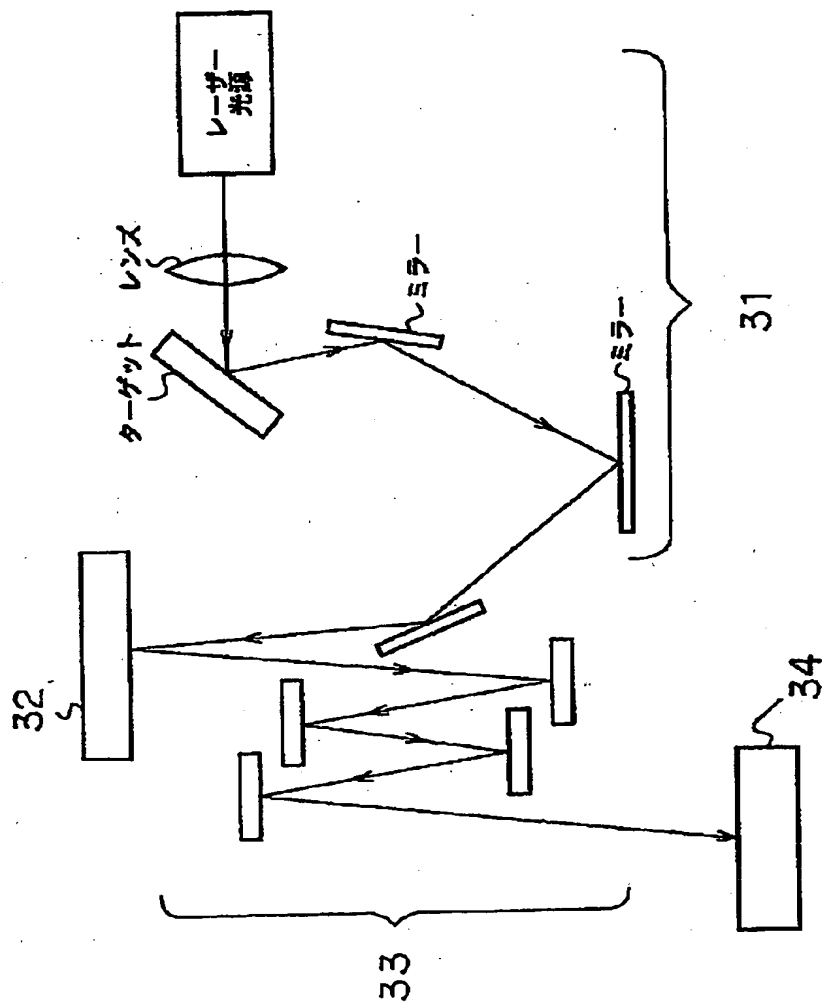
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 EUVマスク等、の製造工程において、エッチングストッパーとしての機能をも果たす中間層として、高精度なパターン形成を可能とする中間層材料を見出し、高精度および高反射率を有するEUVマスクの製造方法を提供し、得られたEUVマスクを用いて半導体基板上にパターンを転写することを特徴とする半導体の製造方法を提供する。

【解決手段】 EUVマスクとして、基板11上にEUV光を反射する多層膜12を有し、前記多層膜12上にエッチングストッパー13として中間層を有し、前記中間層上にEUV光を吸収する吸収体層14を有する構造とし、前記中間層としてCrと、N、O、C、のいずれかより選ばれる少なくとも1つ以上の元素と、を含む材料を用いることで、高精度なパターン形成を可能とするEUVマスクが実現できた。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-037034
受付番号	50100202571
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 2月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月14日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号                    [000113263]

1. 変更年月日            1990年 8月16日

  [変更理由]            新規登録

    住 所            東京都新宿区中落合2丁目7番5号

    氏 名            ホーヤ株式会社